

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3243770 A1

⑯ Int. Cl. 3:  
**C 25 D 13/22**  
C 25 D 13/04

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯  
08.12.81 US 328764

⑯ Anmelder:  
PPG Industries, Inc., 15222 Pittsburgh, Pa., US

⑯ Vertreter:  
Hann, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Sternagel, H.,  
Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Anw., 6300 Gießen

⑯ Erfinder:  
Emmonds, Donald Dean, 16226 Ford City, Pa., US

Berücksichtigung

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zum Aufarbeiten von Elektrotauchlackierungsbädern

Ein effektiv wirksames Verfahren zum Steuern des Aufbaus von Gegenionen in einem Elektrotauchlackierungsbad besteht darin, daß das Elektrotauchlackierungsbad einer Ultrafiltration unterzogen und das Ultrafiltrat dann einer Elektrodialyse unterworfen werden. (32 43 770)

DE 3243770 A1

ORIGINAL INSPECTED

DE 3243770 A1

Patentanwälte

Dr. M. Hann  
Dr. H.-G. Sternagel  
Marburger Str. 38

(1546) St/I

5 6300 Gießen 110 Verfahren zum Aufarbeiten von ElektrotauchlackierungsbädernAnmelder: PPG Industries Inc., Pittsburgh, Pa. 15222, USA

Priorität: 8.12.1981

15 Serial No. 328,764

20

Patentansprüche

1.) Elektrotauchlackierverfahren bei dem in einem, in wässrigem Medium dispergierte ionische synthetische Harze enthaltenden Tauchlackierbad ein elektrisch leitendes Substrat beschichtet wird,  
25 wobei mindestens ein Teil des Tauchlackierbades einer Ultrafiltration unterzogen wird, bei der die Ultrafiltrationsmembran die dispergierten Harze zurückhält und ein Ultrafiltrat gebildet wird, das Wasser, lösliche niedermolekulare Stoffe und dem Harz entgegengesetzt geladene Ionen enthält und zumindest ein Teil des Ultrafiltrats in das Tauchbad zurückgeführt wird,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
35 daß man wenigstens einen Teil des Ultrafiltrats vor Rück-

führung in das Tauchlackierbad einer Elektrodialyse unterwirft und Ionen mit einer dem Harz entgegengesetzten Ladung aus dem Ultrafiltrat entfernt.

- 5 2.) Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man das zum Solubilisieren des Harzes verwendete Gegenion aus dem Ultrafiltrat entfernt.
- 10 3.) Verfahren nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Gegenion das Anion einer Säure ist.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 3,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Säure eine organische Säure ist.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 daß die organische Säure Essigsäure, Milchsäure oder eine Mischung davon ist.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 daß auch Ionen mit gleicher Ladung wie das Harz aus dem Ultrafiltrat entfernt werden.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
30 daß man bei der Elektrodialyse das Ultrafiltrat entlang einer nicht-ionenselektiven semipermeablen Membran führt.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
35 daß man bei der Elektrodialyse das Ultrafiltrat entlang einer Ionenaustauscher-Membran führt.

- 3 -

9.) Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man das Ultrafiltrat nach der Elektrodialyse zumindest  
teilweise zum Spülen der durch Tauchlackierung beschichteten  
Substrate verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Elektrotauchlackierverfahren, insbesondere die Behandlung des Elektrotauchlackierbades durch eine Kombination von Ultrafiltration und Elektrodialyse. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch als 5 ein Aufarbeitungsverfahren von Elektrotauchlackierungsbädern bezeichnet werden.

In U.S.-P.S. 3,663,405 ist die Ultrafiltration von Elektrotauchlackierungsbädern beschrieben. Bei der Ultrafiltration 10 werden die erwünschten Bestandteile des Elektrotauchlackierbades, hauptsächlich Harz und Pigment, auf der Oberfläche der Ultrafiltrationsmembran angereichert. Von dieser Oberfläche können sie in das Tauchbad zur weiteren Verwendung zurückgeführt werden. Die unerwünschten Stoffe, 15 die sich in dem Elektrotauchlackierbad anreichern, wie Verunreinigungen, die in das Bad durch die zu beschichtenden Gegenstände eingebracht werden, Zersetzungprodukte der Harze und überschüssige löslich machende Mittel gelangen durch die Membran in das Ultrafiltrat und werden auf diese 20 Weise kontinuierlich aus dem Bad entfernt. Ein Teil des Ultrafiltrats wird verworfen und abgeleitet, um dadurch die Verunreinigungen aus dem System zu entfernen. Der verbleibende Teil des Ultrafiltrats wird zum Spülen und Waschen der tauchlackierten Gegenstände verwendet. Dieses Waschwasser, das die lose an den lackierten Gegenständen haftenden Lack- und Farbteilchen, die üblicherweise als "drag-out" 25 bezeichnet werden, enthält, <sup>wird</sup> in das Elektrotauchlackierbad zurückgeführt.

30 Die löslich machenden Mittel sind Stoffe, die mit am Harzgerüst sitzenden Gruppen unter Ausbildung ionischer Gruppen reagieren, so daß das Harz solubilisiert oder in Wasser dispergiert werden kann. Für anionische Harzträger, die üblicherweise Karboxylgruppen tragen, dient als Lösungsmittel 35 oder Solubilisierungsmittel eine Base, beispielsweise ein

Amin. Für kationische Harze, die üblicherweise Amingruppen tragen, dient als Lösungs- oder Solubilisierungsmittel eine Säure, beispielsweise eine organische Säure, wie Essigsäure. Das Solubilisierungsmittel lagert sich nicht mit dem Harz

5 auf dem Substrat ab. Infolgedessen reichert es sich im Bad an und beeinträchtigt dessen Stabilität, wenn es nicht entfernt wird. Obwohl die Ultrafiltration eine ausreichende Steuerung der Konzentration von zahlreichen Verunreinigungen im Bad ermöglicht, ist eine vollständig befriedigende Steuerung der Anreicherung von Solubilisierungsmitteln, insbesondere solchen, die nicht flüchtig sind und in relativ großen Mengen verwendet werden, durch Ultrafiltration nicht

10 erreichbar.

15 In U.S.-P.S. 3,663,406 ist die Kombinierte Anwendung von Ultrafiltration und Elektrodialyse zum Aufarbeiten von Elektrotauchlackierungsbädern und zur Steuerung der Anreicherung von Solubilisierungsmitteln beschrieben. Bei diesem Patent wird die Elektrodialyse innerhalb des Elektrotauch-

20 lackierbades ausgeführt. Obwohl die Elektrodialyse innerhalb des Tauchlackierbades eine ausgezeichnete Steuerung der Solubilisierungsmittel ermöglicht, ist sie sehr teuer und umständlich. Für eine wirksame Steuerung ist es nämlich erforderlich, mehr als eine Elektrodialyse-Einheit innerhalb

25 des Bades zu installieren. Wenn eine Einheit außer Betrieb genommen werden muß, muß eine andere arbeitsbereit sein. Jedoch sind die Vorrichtungen besonders anfällig gegenüber Beschädigungen. Beispielsweise reißen die zu beschichteten Gegenstände häufig die Membrane auf. Außerdem werden die

30 Membranen oft durch Farbteilchen belegt, so daß die Vorrichtung nicht mehr funktionsfähig ist. Deshalb erfordert die Anordnung von Elektrodialysestationen innerhalb des Elektrotauchlackierbades erhebliches Kapital und verursacht ständige Kosten für die Erhaltung. Außerdem ist der Aus-

35 tausch und die Reparatur von derartigen Stationen im mit

Farbe gefüllten Bad sehr umständlich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die vorstehend geschilderten Nachteile zu überwinden.

5

Diese Aufgabe wird gelöst durch das Verfahren gemäß den Patentansprüchen.

10 Erfindungsgemäß wird die Elektrodialysezelle außerhalb des Elektrotauchlackierbades angeordnet. Die Elektrodialysezelle wird so angeordnet, daß sie eine Behandlung des Ultrafiltrates erlaubt, das bei der Ultrafiltration des Elektrotauchlackierbades anfällt. Die erfindungsgemäße Anordnung der Elektrodialysezellen außerhalb des Tauchbades ist relativ billig und verursacht keine besonderen Probleme und spart erhebliche Betriebskosten.

20 Völlig überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße Betriebsweise der Elektrodialyse dazu führt, daß die Konzentration des Solubilisierungsmittel im Ultrafiltrat sehr viel geringer ist als im Elektrotauchbad selbst.

25 Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren der Elektrotauchlackierung. Bei der Elektrotauchlackierung werden elektrisch leitfähige Substrate innerhalb eines Tauchbades beschichtet. Das Tauchbad enthält ionische synthetische Harze dispergiert in wässrigem Medium. Zumindest ein Teil des Elektrotauchlackierbades wird einer Ultrafiltration unterzogen, wobei die Ultrafiltrationsmembran das dispergierte Harz und Pigment zurückhält und das durch die Membran hindurchgehende Ultrafiltrat Wasser, lösliche Substanzen mit einer Molekulargröße, die wesentlich kleiner ist, als die der Harze, enthält. Die Lösung enthält auch Ionen, die eine der Ladung des Harzes entgegengesetzte Ladung tragen. 35 Mindestens ein Teil des Ultrafiltrats wird endgültig in

das Elektrotauchlackierbad zurückgeführt. Die erfindungsgemäße Verbesserung besteht darin, daß mindestens ein Teil des Ultrafiltrats einer Elektrodialyse unterzogen wird, ehe das Ultrafiltrat in das Tauchlackierbad zurückgeführt wird. Bei der Elektrodialyse werden die Ionen mit einer dem Harz entgegengesetzten Ladung aus dem Ultrafiltrat entfernt.

Die Verfahrensführung bei der Aufarbeitung des Elektrotauchlackierbades ist in den Figuren 1, 2 und 3 schematisch wiedergegeben. Die Elektrotauchlackierung ist gut bekannt und gehört als solche nicht direkt zur Erfindung. Bei der Elektrotauchlackierung wird im allgemeinen ein wässriges Bad, das elektrisch abscheidbare Farbe enthält, in Berührung gebracht mit einer elektrisch leitenden Anode und einer elektrisch leitenden Kathode. Durch einen direkten Stromfluß zwischen Anode und Kathode wird entweder auf der Anode oder auf der Kathode ein haftender Farbfilm abgelagert, während die Elektroden in das Elektrotauchlackierbad eintauchen. Je nach dem welche Harztype verwendet wird, erfolgt die Ablagerung auf der Anode oder Kathode. Die Verfahrensparameter der Elektrotauchlackierung können in großem Maße variieren. Die angelegte Spannung kann beispielsweise variieren zwischen einem Volt und etwa 500 Volt oder noch mehr. Üblicherweise wird jedoch eine Spannung von 400 bis 500 Volt verwendet. Die erforderliche Strommenge ist bei der Elektrotauchlackierung anfänglich höher, fällt jedoch dann ab, weil der abgelagerte Film teilweise die leitfähige Elektrode isoliert. Im allgemeinen können als Elektroden alle Substrate mit elektrisch leitender Oberfläche verwendet werden, beispielsweise Stahl, Aluminium oder Kupfer. Ebenso können beschichtete Metalloberflächen wie galvanisierter Stahl, phosphatisierter Stahl und dergleichen verwendet werden.

Eine große Zahl von Lacken können für dieses Verfahren verwendet werden. Die Lacke müssen anionisch oder kationisch sein. Der ionische Charakter der Lackharze wird üblicherweise dem Harzbinder bei der Herstellung des Lackes vermittelt. Es ist eine große Anzahl von elektrisch abscheidbaren Harzbindemitteln bekannt. Anionische Harzbindemittel enthalten üblicherweise Karboxylgruppen, die mit Basen, wie Aminen neutralisiert sind. Derartige Harze sind in U.S.-P.S. 3,441,489, 3,422,044, 3,403,088, 3,369,983 und 3,666, 10 563 beschrieben.

Kationische Harze sind ebenso bekannt und enthalten üblicherweise Amingruppen, die neutralisiert sind mit Säuren, beispielsweise organischen Säuren wie Essigsäure oder 15 Milchsäure, um kationische Salzgruppen zu bilden. Kationische elektrisch abscheidbare Zusammensetzungen für die industrielle Verwendung sind beispielsweise beschrieben in U.S.-P.S. 4,031,050 und 4,190,567, DE-OS 2,752,555 und EP-OS 12463.

20 Die in den zuvor angegebenen Patenten beschriebenen elektrisch abscheidbaren Harze werden mit Pigmenten, Vernetzern und weiteren Hilfsstoffen wie Viskositätsreglern, Inhibitoren, organischen Lösungsmitteln zu Elektro- 25 tauchlacken kombiniert.

Elektrotauchlackierbäder werden kontinuierlich betrieben, d.h. die zu beschichtenden Gegenstände werden ständig in das Bad eingeführt, beschichtet und dann wieder entfernt. 30 Deshalb ist es auch erforderlich, ständig das Bad mit Lack zu beschicken.

Nach einiger Betriebszeit altert das Bad und es reichern sich unerwünschte Verunreinigungen und Solubilisierungsmittel im Bad an. Beispiele für derartige Verunreinigungen 35

sind Öle, Phosphate und Chromate, die in das Bad von den zu beschichtenden Substraten eingebracht werden, Karbonate, überschüssige Solubilisierungsmittel, die sich im Bad anreichern, weil sie nicht mit dem Harz abgeschieden werden.

5 Derartige unerwünschte Bestandteile beeinflussen das Beschichtungsverfahren negativ, beispielsweise steigt die zur Ablagerung des Filmes erforderliche Spannung stark an, die Leitfähigkeit des Bades erhöht sich, der pH-Wert des Bades schwankt und die Filmdicke verringert sich, so daß 10 die chemischen und physikalischen Eigenschaften des abgelagerten Filmes unbefriedigend werden.

Um diese Verunreinigungen zu entfernen und die Zusammensetzung des Elektrotauchlackierbades relativ gleichmäßig 15 zu halten, wird ein Teil des Bades abgezogen und einer Ultrafiltration zugeführt.

Das Ultrafiltrationsverfahren ist relativ einfach. Lösungen, die ultrafiltriert werden sollen, werden unter Druck, beispielsweise entweder durch komprimiertes Gas oder eine Flüssigkeitspumpe in einer Zelle in Berührung mit einer Filtrationsmembran gebracht, die auf einem porösen Träger angeordnet ist. Jede Membran oder jedes Filter, das mit dem System chemisch verträglich ist und die gewünschten 20 Trenneigenschaften aufweist, kann verwendet werden. Vorgezugsweise wird der Inhalt der Ultrafiltrationszelle gerührt, um eine Anreicherung des zurückgehaltenen Materials auf der Membranoberfläche und eine feste Ablagerung dieser Stoffe auf der Membran zu verhindern. Es entsteht kontinuierlich Ultrafiltrat, das gesammelt wird, bis die zurückgehaltene Lösung in der Zelle die gewünschte Konzentration erreicht hat oder der gewünschte Anteil an Lösungsmittel oder Lösungsmittel mit gelösten niedermolekularen Stoffen entfernt ist. Geeignete Vorrichtungen zur Ultrafiltration 30 sind in U.S.-P.S. 3,495,465 beschrieben.

Bei der praktischen Ausführung wird ein Teil des Elektro-  
tauchbades ständig oder zeitweilig aus dem Bad abgezogen  
und unter Druck in Berührung mit dem Ultrafilter gebracht.  
Der Druck wird erzeugt durch Druckgas oder Vorrichtungen,  
die die Flüssigkeit mit Druck beaufschlagen können.

5 die die Flüssigkeit mit Druck beaufschlagen können.  
Selbstverständlich kann, wenn es erwünscht ist, die andere  
Seite der Filtermembran auf verringertem Druck gehalten  
werden, um eine Druckdifferenz zu erzeugen.

10 Der erforderliche Druck ist nicht sehr hoch. Der maximal  
erforderliche Druck hängt von der Festigkeit des Filters  
ab. Der mindest erforderliche Druck ist der, der Wasser  
und niedermolekulare gelöste Stoffe durch das Filter mit  
meßbarer Geschwindigkeit treibt. Ultrafiltration in in-  
15 dustriellem Maßstab wird üblicherweise bei Drücken von  
etwa 0,69 - 10,34 bar (10 - 150 psi), vorzugsweise etwa  
1,38 - 6,89 bar (20 - 100 psi) ausgeführt. In den meisten  
Fällen hat das Ultrafiltrationsfilter eine Anfangsdurch-  
flußgeschwindigkeit von mindestens 0,029 l/cm<sup>2</sup> Membran-  
20 oberfläche und Minute (8 gallons per square foot of  
membrane surface per minute), kann jedoch sogar bis zu  
0,163 l/cm<sup>2</sup> Membranoberfläche und Minute erreichen  
(40 gallons per square foot of membrane surface per  
minute).

25 Die von der Membranoberfläche zurückgehaltene Flüssigkeit  
enthält Harz und Pigment und wird üblicherweise in das  
Elektrotauchbad zurückgeführt.

30 Obwohl die Ultrafiltration einsetzbar ist zum Entfernen  
von zahlreichen Verunreinigungen aus dem Tauchbad, ist  
damit eine zufriedenstellende Entfernung von Solubili-  
sierungsmitteln aus dem Bad nicht möglich. Einer der  
Gründe dafür ist, daß bei der industriellen Verwendung  
35 das Ultrafiltrat zum Waschen und Spülen von frischbe-

schichteten Gegenständen verwendet wird, um lose haftende Lackteilchen abzuspülen und dieses Waschwasser in das Tauchbad zurückgeführt wird. Obwohl ein Teil des Ultrafiltrats üblicherweise verworfen wird, reicht dies in der 5 Regel nicht aus, um den Überschuß an Solubilisierungsmittel zu entfernen. Deshalb ist es erforderlich, das Tauchbad einer Elektrodialyse zu unterziehen.

Wie zuvor beschrieben und auch in den Figuren wiedergegeben, 10 wird die Elektrodialyse erfindungsgemäß verwendet, um das Ultrafiltrat weiter aufzubereiten ehe es in das Tauchbad zurückgeführt wird. Elektrodialyse ist ein spezielles Dialyseverfahren, bei dem definitionsgemäß eine Trennung von gelösten Stoffen aufgrund ihrer unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit durch eine Membran erfolgt. Bei der Elektrodialyse wird der Durchtritt von Elektrolyt durch die Membran verstärkt durch elektromotorische Kräfte. Die für die Elektrodialyse verwendeten Membranen werden üblicherweise als semipermeable Membranen bezeichnet. Die Membranen werden 15 angeordnet zwischen Ultrafiltrat und Elektrolyt und verhindern eine Vermischung, erlauben jedoch den Durchtritt von Lösungsmittel und gelösten Stoffen aus dem Ultrafiltrat in den Elektrolyt. Die Elektrodialyse wird gesteuert durch die elektromotorischen Kräfte, die Diffusionsgeschwindigkeit 20 und die Membraneigenschaft. Die verwendeten elektromotorischen Kräfte können die Gleichen sein, die bei der Tauchlackierung verwendet werden, jedoch ist dies nicht erforderlich. Diffusion ist die Kraft, die die Moleküle und Ionen treibt und wenn möglich, durch die Membranen. 25 Die Natur der Membranen bestimmt, welche Art von Molekülen hindurchgelangen und welche zurückgehalten werden. Deshalb ist die Herstellung und Auswahl geeigneter Membranen sehr wichtig. Für die erfindungsgemäße Elektrodialyse können zahlreiche Membranen verwendet werden. Diese schließen die 30 üblichen Dialysemembranen aus regenerierter Zellulose auf 35

Vliesen oder Fasern ein, Filme aus Polyvinylverbindungen als auch Membranmaterialien, die üblicherweise nicht für Dialysemembranen verwendet werden, die jedoch die gewünschte Elektrodialyse ermöglichen bei Verwendung innerhalb des 5 erfundungsgemäßen Verfahrens der Elektrotauchlackierung und der Aufbereitung des Bades. Unter den geeigneten Membranen sind solche aus verdichteten Geweben oder Vliesen, die zahlreiche natürliche oder synthetische Fasern enthalten, wie sie beispielsweise in U.S.-P.S. 3,496,083 beschrieben sind. 10

Neben den bereits zuvor beschriebenen nicht ionenselektiven Membranen können auch selektive permeable Ionen-austauschermembranen verwendet werden. Die Verwendung 15 einer Ionenaustauschermembran weist Vorteile gegenüber der Verwendung einer nicht-ionenselektiven Dialysemembran auf. Der Vorteil besteht bei der Abtrennung von ange-reicherten Ionen aus den abscheidbaren Zusammensetzungen darin, daß die Ionenaustauschermembranen üblicherweise 20 einen niederen elektrischen Widerstand aufweisen als die nicht-ionenselektiven Dialysemembranen und dies erlaubt eine schnellere und wirksamere Passage der Ionen mit ent-gegengesetzter Ladung durch die Membran. Eine detailliertere Beschreibung der Verwendung von Ionenaustauschermembranen 25 zur Elektrodialyse ist in U.S.-P.S. 3,419,488 enthalten.

Der Elektrodenraum der Elektrodialysevorrichtungen zur Trennung der Anode oder Kathode vom Ultrafiltrat kann jede 30 übliche Form haben. Mit Löchern versehene zylindrische Kunststoffbehälter mit einer darauf befestigten Membrane und darin eingeschlossenen Elektroden können verwendet werden. Häufiger werden jedoch die üblicherweise recht-eckig geformten Gefäße verwendet mit einer Elektrode im Zentrum, bei der die Hauptwände der Zelle parallel zur 35 Elektrode und der Membran verlaufen. Üblicherweise weist

der Elektrodenraum einen Einlaß und einen Auslaß auf, um das Spülen des Raumes zu ermöglichen. Der Elektrodenraum enthält üblicherweise Wasser als Elektrolyten, insbesondere entionisiertes Wasser mit einem sehr geringen Elektrolytgehalt. Um eine Anreicherung von Ionen zu vermeiden, wird der Elektrodenraum ständig oder zeitweilig mit entionisiertem Wasser oder einer Mischung von entionisiertem Wasser und einer nur wenig Elektrolyt enthaltenden Flüssigkeit gespült. Die Konstruktion und Arbeitsweise von Elektrodialysezellen ist in U.S.-P.S.S. 3,264,250 und 3,663,406 beschrieben.

Die Erfindung wird nun anhand der Figuren noch näher erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch eine Ausführungsform der Erfindung. Das Elektrotauchlackierungsbad (1) enthält die Farbe für die Elektrotauchlackierung. Das Elektrotauchlackierungsbad enthält geeignete Vorrichtungen zur Ab Lagerung von Filmen, auf dem im Bad zu beschichtenden Gegenständen. Diese Vorrichtungen sind in der Zeichnung nicht wiedergegeben. Ein Teil des Badihutes wird ständig oder zwischenzeitlich durch die Auslaßleitung (3) in eine Ultrafiltrationseinrichtung (5) abgezogen. Beim Verfahren der Ultrafiltration werden Wasser, niedermolekulare Unreinigungen und Lösungsmittel durch die Ultrafiltrationsmembran (7) aus der Badflüssigkeit entfernt. Die Ultrafiltrationsmembranoberfläche hält das Konzentrat oder Retentat zurück, das die Harzbindemittel mit hohem Molekulargewicht und Pigment enthält. Dieses wird üblicherweise in das Bad durch die Rückführleitung (9) zurückgeführt. Das Ultrafiltrat wird aus der Ultrafiltrationsvorrichtung durch die Ultrafiltratleitung (11) abgezogen. Ein Teil des Ultrafiltrats kann entweder vollständig oder teilweise, zeitweilig oder ständig zum Systemabfluß (13) geführt oder durch

die Rückführleitung (15) in das Bad zurückgeführt werden. Ein Teil des Ultrafiltrats kann zum Spülen von lackierten Gegenständen in einer Waschstation (17) verwendet werden oder wird einfach in das Elektrotauchlackierbad durch Rück- 5 führleitung (18) zurückgeführt. Ein Teil des Ultrafiltrats wird durch die Verbindungsleitung (19) zur Elektrodialysestation (21) geführt. In der Elektrodialysestation werden Löser, unerwünschte Verunreinigungen und Begleitstoffe, die eine der teilweise in die Membran eingebetteten Elektrode 10 entgegengesetzte Ladung aufweisen, durch die elektromotorische Kraft beschleunigt und durch die semipermeable Membran hindurchgeführt und mit der Waschflüssigkeit zum Abfluß (23) befördert. Das der Elektrodialyse unterworfen Ultrafiltrat wird dann durch die Verbindungsleitung (25) 15 in das Elektrotauchlackierungsbad zurückgeführt. Das der Elektrodialyse unterworfen Ultrafiltrat kann zum Waschen verwendet werden oder aber in das Elektrotauchlackierbad ohne Waschen zurückgeführt werden.

20 Figur 2 zeigt schematisch einen von Figur 1 abweichenden anderen Gesichtspunkt der Erfindung.

Der für die Elektrotauchlackierung und das Elektrodialyseverfahren erforderliche Strom wird von der Spannungsquelle 25 (27) zugeführt. Das Elektrotauchlackierbad enthält die gut bekannte Anode (28) und eine Kathode (30). In der Elektrodialysezelle sind die Anode mit 32 und die Kathode mit 34 bezeichnet. Die Anode (32) ist von der übrigen Elektrodialysezelle durch die Membran (36) unter Ausbildung des Anodenraumes (38) getrennt. Als Membran kann jede der üblichen bekannten Membranen für die Elektrodialyse verwendet werden.

Bei der weiteren Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Figur 2 wird angenommen, daß die Farbe eine 35

kationische Farbe ist und das Ultrafiltrat Säure enthält. Die Erfahrung ist jedoch auch anwendbar für die Elektro- tauchlackierung mit anionischen Farben. In diesem Falle ist die Kathode (34) der Elektrotauchlackierungsvorrich- 5 tung von der Übrigen Zelle durch eine Membran abgetrennt und durch die Elektrodialyse werden Basen entfernt.

Das Ultrafiltrat aus der Elektrotauchlackierung mit kationischen Farben wird aus dem Bad (1) durch die Verbin- 10 dungsleitung (19) zur Elektrodialysestation (21) geführt. Dort erfolgt Elektrodialyse beim Durchgang durch die Station (21). Der Anodenraum (38) wird ständig oder zeit- weilig aus der Leitung (40) mit Spülflüssigkeit gespült, beispielsweise Ultrafiltrat oder entionisiertes Wasser, um 15 die Säure und anionische Stoffe, die durch die Membran (36) gelangen, zu entfernen. Die Zusammensetzung im Anodenraum, üblicherweise als Anolyt bezeichnet, wird zum Abfluß (23) gespült. Das elektrodialysierte Ultrafiltrat wird durch die Verbindungsleitung (25) in das Elektrotauchlackierbad 20 zurückgeführt. Es kann jedoch, ehe es zurückgeführt oder zum Waschen verwendet wird, durch die Meßzelle (44) geführt werden. Ein Meßfühler bestimmt den Säuregehalt im Ultrafiltrat nach der Elektrodialyse. Dies kann beispiels- weise ein pH-Meßgerät sein.

25 Die Entfernung von zuviel Säure aus dem Ultrafiltrat kann Stabilitätsprobleme verursachen, wenn das Ultrafiltrat zum Spülen und Waschen benutzt oder in das Tauchbad zurückge- führt wird. Wenn zu wenig Säure im Ultrafiltrat enthalten 30 ist, können wegen des Fehlens von Säure die im Waschwasser enthaltenen mitgeschleppten Teilchen (drag-out) koagulieren. Deshalb ist eine sorgfältige Messung des Säuregehalts des Ultrafiltrats notwendig. Wenn zuviel Säure entfernt wird, wird durch die in der Meßzelle (44) vorhandene Steuerein- 35 rrichtung der Schalter (47) geöffnet und die Elektrodialyse

unterbrochen.

Die Menge und Geschwindigkeit der Entfernung von Säure in der in Figur 2 wiedergegebenen Elektrodialysestation wird durch den elektrischen Strom, der durch die Station fließt, gesteuert. Der gesamte oder ein Teil des elektrischen Stromes, der erforderlich ist, um die Ablagerung im Elektrotauchlackiersystem zu bewirken, wird von der Spannungsquelle (27) zum Tauchbad (1) und durch die Elektrodialysestation geführt, um die Säure zu entfernen.

Die meisten Systeme für die Elektrotauchlackierung weisen mehrere Anoden (28) auf, die gleiche oder unterschiedliche Menge an elektrischem Strom zuführen, für die Abscheidung der Farbe. Der durch die Elektrodialysestation durch die Leitung (46) geführte elektrische Strom wird in erster Linie durch die Anoden, die in Serie geschaltet sind, gesteuert. Der übrige elektrische Strom, sofern solcher zur Verfügung steht, wird von der Spannungsquelle direkt durch die Leitung (48) dem Elektrotauchlackierungsbad zugeführt. Figur 2 zeigt auch die Ausführungsweise beim Elektrodialysieren, während <sup>Ruhe-</sup> Betriebs- und Perioden durch Veränderung der Stellung des Schalters (52). Die Spannungsquelle (27) versorgt die Elektrodialysestation und das Elektrotauchlackierungsbad (1) mit elektrischem Strom durch Leitung (50) und über den Schalter (52), der seine Stellung wechseln kann. Während Produktionsunterbrechungen hängt die Strommenge in erster Linie von der Spannung der Spannungsquelle ab. Die Stromaufnahme der Elektrodialysestation während ihres Betriebes kann durch gelöste leitfähige Stoffe im Anodenraum (38), die Leitfähigkeit des Farbbades und die an die Elektrodialysestation angelegte Spannung, den Abstand der Elektroden oder jede Spannungs- oder Stromregelvorrichtung, die in Serie oder parallel mit der Elektrodialysestation geschaltet sind, gesteuert oder eingestellt werden.

Die zuvor beschriebene Elektrodialysestation kann ausgebaut werden zu einer Dreiraumstation wie sie in Figur 3 wiedergegeben ist. Dadurch ist es möglich, gleichzeitig Säuren und Basen zu entfernen. Eine solche Vorrichtung

5 verwendet drei Räume, die durch zwei semipermeable Membranen voneinander getrennt sind. Das Ultrafiltrat wird der Elektrodialysestation durch die Verbindungsleitung (19) zugeführt und zurückgeführt in das Tauchlackiersystem durch die Verbindungsleitung (25) oder dem Abfluß zugeführt. Der

10 elektrische Strom, der von der Anode (32) zur Kathode (34) fließt, entfernt die Säure und anionische Stoffe, die durch die Membran (36) gelangen. Ebenso werden Basen und kationische Materialien durch die Membran (54) in den Kathodenraum (56) überführt und so aus dem Ultrafiltrat entfernt.

15 Die Lösungen, die in den Räumen (38 und 56) enthalten sind, werden durch die Leitungen (40, 23 bzw. 58, 60) herausgespült. Diese Abfallflüssigkeiten können dem Abfluß zugeführt werden oder kann auch teilweise in die Ultrafiltrationsleitung (25) zurückgeführt werden, um den pH-Wert des

20 Ultrafiltrats auf jeden gewünschten Wert einzustellen. Es kann jede Lösung zum Spülen der Räume (38 oder 56) verwendet werden, üblicherweise wird jedoch Ultrafiltrat oder entionisiertes Wasser verwendet.

25 Zusätzlich kann eine weitere Elektrode verwendet werden auf der Seite der Membranen, die dem Ultrafiltrat zugewandt sind, um eine zusätzliche Steuerung für eine verstärkte oder verringerte Entfernung von Basen oder Säuren zu ermöglichen.

Bezugszeichenliste

- 1 Elektrotauchlackierungsbad
- 3 Auslaßleitung
- 5 5 Ultrafiltrationsvorrichtung
- 7 Ultrafiltrationsmembrane
- 9 Rückführleitung
- 11 Ultrafiltratleitung
- 13 Systemabfluß
- 10 15 Rückführleitung
- 17 Waschstation
- 18 Rückführleitung
- 19 Verbindungsleitung
- 21 Elektrodialysestation
- 15 23 Abflußleitung
- 25 Verbindungsleitung
- 27 Spannungsquelle
- 28 Anode
- 30 Kathode
- 20 32 Anode
- 34 Kathode
- 36 Membran
- 38 Anodenraum
- 40 Verbindungsleitung
- 25 44 Meßzelle, Sensor
- 46 Leitung
- 47 Schalter
- 48 Leitung
- 50 Leitung
- 30 52 Schalter
- 54 Membran
- 56 Kathodenraum
- 58 Verbindungsleitung
- 60 Verbindungsleitung

Nummer:

Int. Cl. 3:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

3243770

C25D 13/22

26. November 1982

21. Juli 1983

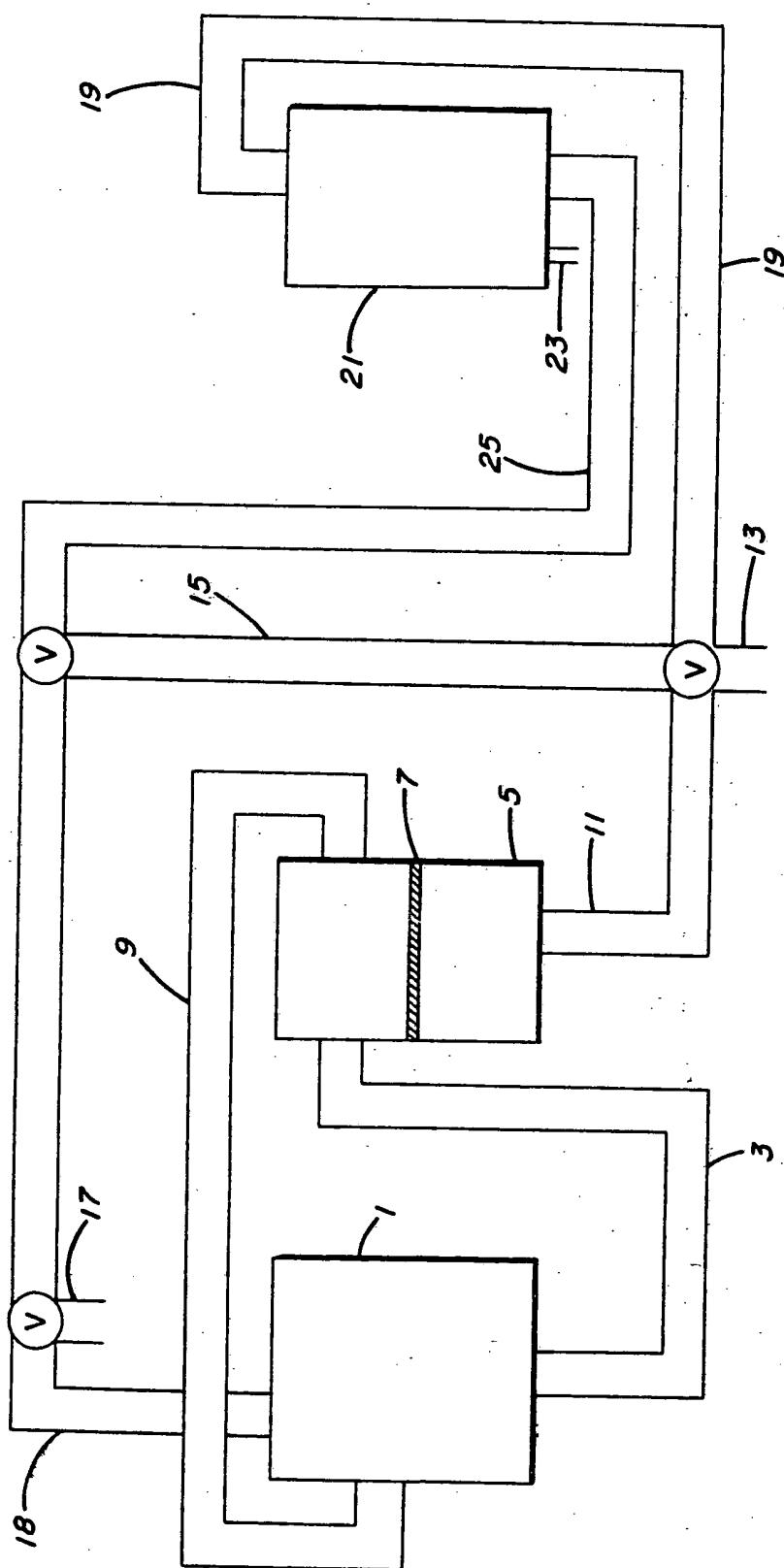


FIG. 1

20.11.93

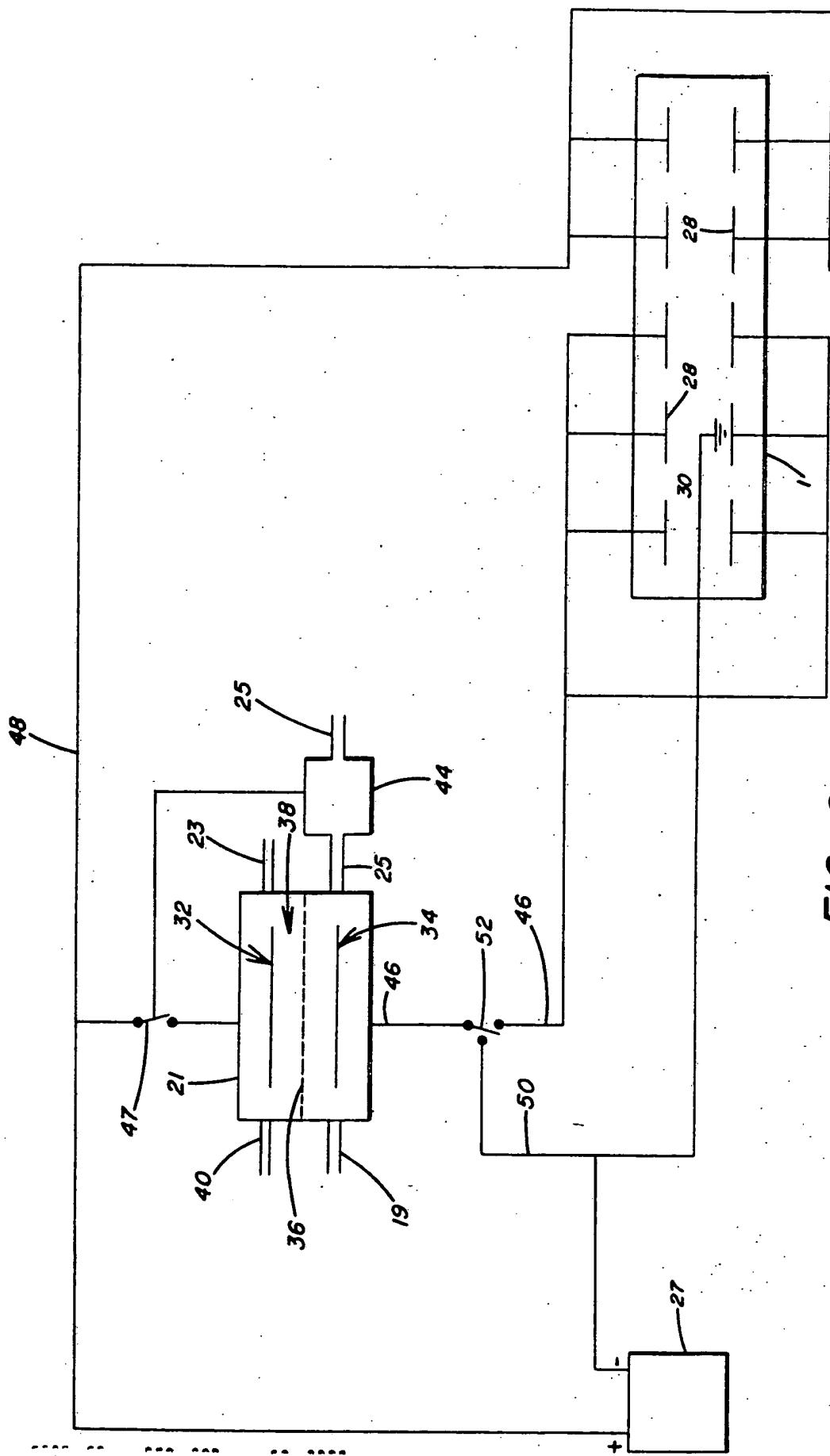


FIG. 2

1967-11-22

3243770 26.11.1983

- 20 -

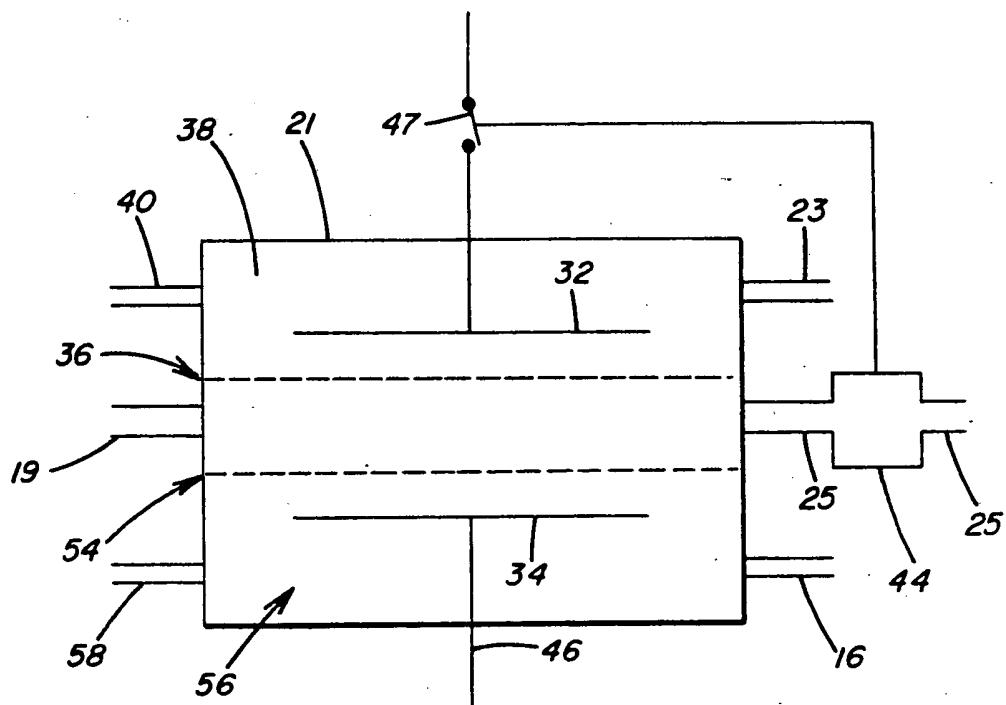


FIG. 3